

硼酸盐水溶液中硼物种的存在形式及影响因素

张爱芸¹, 姚燕²

(1. 河南理工大学, 河南 焦作 454000; 2. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008)

摘要: 根据以往相关的研究报道, 综述了含硼水溶液中硼物种的存在形式, 及其与总硼浓度、溶液 pH 值、溶液离子强度、温度、压力等因素的关系。随着总硼浓度的提高, 硼氧配阴离子的聚合度加大, 在 pH 值较高或较低时, 聚硼离子的含量较少, 主要以 H_3BO_3 和 $B(OH)_4^-$ 的形式存在; 同时, 指出含硼水溶液存在普遍的过饱和现象, 我国含硼盐湖卤水中的硼物种可以用 $B_4O_7^{2-}$ 的综合统计形式表示。总结了硼酸盐水溶液中各种硼氧配阴离子的 FT-IR, Raman 和 NMR 的归属。

关键词: 硼氧配阴离子; 聚合度; 过饱和; 含硼盐湖卤水; 综合统计形式

中图分类号: O641

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2007)02-0050-07

0 前言

硼是一种典型的无机元素, 位于元素周期表中的第二周期第三主族, 硼的化合物种类繁多, 结构复杂多样。硼是具有独特化学行为的稀有亲氧元素, 在自然界中主要以无机硼氧酸和硼酸盐的形式存在。硼在水溶液中以各种聚合硼氧配阴离子的形式存在, 且硼酸盐普遍存在过饱和溶解度现象。了解硼氧配阴离子在水溶液中的存在形式及相互作用机理对成盐地球科学、生命科学、材料科学、化学学科及工业生产具有重要意义^[1]。

近年来, 关于硼酸盐的研究不仅限于硼酸盐结构, 相化学、热力学、动力学等方面, 对于含硼水盐体系中硼的存在形式的研究有了一定的进展, 本文将重点对含硼水盐体系中硼氧配阴离子的存在形式进行综述。

1 硼在水溶液中的存在形式

硼原子能够通过 sp^2 杂化轨道与氧原子形成共面的三个键或者通过 sp^3 杂化轨道与氧原子形成四面体构形的四个价键, 由于硼特殊的配位性质, 使得硼酸盐在其水溶液中有多种硼氧配阴离子的存在, 水溶液中可能存在的硼氧配阴离子汇于表 1^[2]。

硼在溶液中的存在形式及各种粒子之间的相互作用受溶液中的总硼浓度、pH 值、温度、溶液离子强度等多种因素的影响。

1.1 硼氧配阴离子的存在形式与总硼浓度的关系

一般认为, 在低总硼浓度的溶液中无聚合硼的存在, 在总硼浓度较高的溶液中有聚硼氧配阴离子产生。

收稿日期: 2006-07-19; 修回日期: 2007-04-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(No. 20373084); 黑龙江省教育厅资助项目(No. 10551270)

作者简介: 张爱芸(1968-), 女, 理学博士, 副教授. E-mail: drzay2004@yahoo.com.cn.

表 1 水溶液中可能存在的硼氧配阴离子^[2]

Table 1 Polyborate anions present in the aqueous solution

硼氧配阴离子					
Monoborates	$B(OH)_4^-$	$BO(OH)_2^-$	$B(OH)_5^{2-}$	$B(OH)_6^{3-}$	$BO_2(OH)^{2-}$
Biborates	$B_2O_4(OH)^{3-}$	$B_2O(OH)_6^{2-}$			
Triborates	$B_3O_3(OH)_4^-$	$B_3O_4(OH)_2^-$	$B_3O_5(OH)_3^{2-}$	$B_3O_3(OH)_5^{2-}$	$B_3O_4(OH)_4^{3-}$
	$B_3O_4(OH)_3^{2-}$	$B_3O_5(OH)_2^-$	$B_3O_3(OH)_6^{3-}$		
Tetaborates	$B_4O_5(OH)_4^{2-}$	$B_4O_7(OH)_2^{4-}$	$B_4O_6(OH)_2^{2-}$	$B_4O_6(OH)_6^{6-}$	$B_4O_4(OH)_8^{4-}$
	$B_5O_6(OH)_4^-$	$B_5O_7(OH)_2^-$	$B_5O_7(OH)_3^{2-}$	$B_5O_8(OH)^{2-}$	$B_5O_6(OH)_6^{3-}$
Pentaborates	$B_5O_8(OH)_2^{3-}$	$B_5O_7(OH)_4^{3-}$			
	$B_6O_7(OH)_2^{2-}$	$B_6O_8(OH)_4^{2-}$	$B_6O_9(OH)_2^{2-}$	$B_6O_7(OH)_7^{3-}$	
Hexaborates	$B_8O_{13}(OH)_2^{4-}$				
Octaborates	$B_9O_{12}(OH)_4^-$				
Nonaborates					

Thygesen^[3] 和 Stetten^[4] 通过电导和电位测定认为, 硼酸浓度低于 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时溶液中主要存在的是正硼酸。高于 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 求得硼酸的聚和度 N 为 3.2, 证实浓度大于 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 主要是三硼酸和少量四硼酸。Everest^[5] 等用离子交换法证实含硼溶液中存在五硼酸根和四硼酸根。

硼酸在水溶液中的存在形式已经做了大量的研究, Ingril^[6] 用电位滴定法测定了 25°C 时, 总硼浓度为 $0.01 \sim 0.6 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的范围内, 钠离子浓度为 $3 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的溶液介质中, 研究了硼酸的存在形式, 结果表明, 当溶液中总硼浓度小于 $0.025 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 以平面三角构型 $B(OH)_3$ 和正四面体构型硼酸根离子 $B(OH)_4^-$ 两种形式存在, 这已被 IR 和 Raman 光谱的研究所证实。研究发现, 硼酸浓度大于 $0.025 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 主要以 $B_3O_3(OH)_5^{2-}$ 和 $B_3O_3(OH)_4^-$ 形式存在, 或 $B_3O_3(OH)_4^-$ 和 $B_4O_4(OH)_6^{2-}$ 的形式存在。

1962 年 Ingril^[7] 用氢电极法研究了在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $3.0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 NaClO_4 溶液介质中, 总硼浓度为 $0.01 \sim 0.6 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 溶液中硼的存在形式。研究发现, 总硼浓度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 硼的存在形式为 $B(OH)_4^-$ 和 $B_3O_3(OH)_4^-$; 当总硼浓度为 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $0.6 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 除以上两种形式外, 开始有 $B_4O_5(OH)_3^-$ 、 $B_5O_6(OH)_4^-$ 两种形式存在, 并以后者较多。

1963 年 Ingril^[8] 用同样的方法研究了 25°C 时, 在浓度为 $3 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 NaClO_4 溶液介质中,

总硼浓度分别为 3.0 、 2.5 、 2.4 、 1.2 、 $0.6 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时硼的存在形式, 研究发现, 总硼浓度为 $2.5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 主要的聚硼物种为 $B_3O_3(OH)_4^-$ 、 $B_4O_5(OH)_4^{2-}$ 、 $B_5O_6(OH)_6^{3-}$; 当总硼浓度 $\leq 1.2 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 硼物种除以上三种形式外, 同时出现了 $B(OH)_3$ 、 $B_2O(OH)_5^-$ 、 $B_3O_3(OH)_5^{2-}$ 等存在形式。

可见, 溶液中总硼浓度越高, 主要硼氧配阴离子的聚合度越大, 这与最近的含硼水溶液的 FT-IR 及 Raman 的研究结果取得了一致^[9]。

1.2 硼氧配阴离子的存在形式与溶液 pH 值的关系

Famer^[10] 考察了不同 pH 值水溶液中硼氧配阴离子的存在情况, 认为 pH 值愈大, 多聚硼氧配阴离子的聚合程度越小。根据 Ingril 研究结果计算^[6-8] 在浓度为 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 $B(OH)_3$ 溶液中硼氧配阴离子在不同 pH 值水溶液中的分布如图 1。由图可见, 在 pH 值较高或较低时, 聚硼离子的含量都较少。M. T. How^[11] 研究了硼酸盐—硼酸溶液中 ^{11}B 化学位移与 pH 的关系, 低 pH 时化学位移相当于单硼酸, 高 pH 值时, 相当于 $B(OH)_4^-$, 当溶液的 pH 值在 7 左右时, 化学位移相当于 H_3BO_3 和 $B(OH)_4^-$ 的相对浓度的加权平均值。多聚硼氧配阴离子存在于较高的 pH 值溶液中, pH 值低时则有利于简单硼氧配阴离子的存在。由此可见, 溶液的 pH 值高, 有利于硼氧配阴离子的稳定存在, pH 值低, 则加剧硼氧配阴离子的解聚。

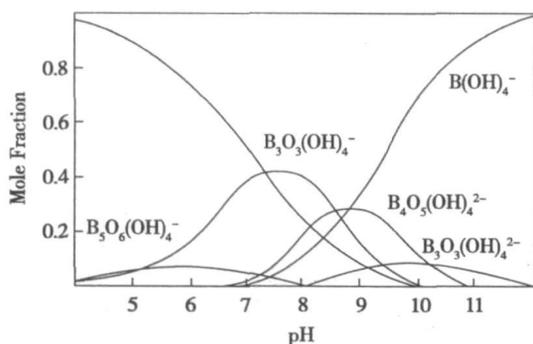


图 1 硼氧配阴离子在不同 pH 水溶液中的分布关系图

Fig 1 Distribution of polyborate anions in aqueous solution with different pH

1.3 硼氧配阴离子的存在与溶液离子强度的关系

硼氧配阴离子在水溶液中的存在形式与溶液离子强度的关系研究报道较少。J. E. SPES-SARD^[12]用碱溶液滴定法测定了 25~90 °C 的温度范围内, 在不同浓度的 NaCl、KCl、Na₂SO₄、CsI 的溶液介质中, 总硼浓度为 0.4 mol·kg⁻¹ 时硼的存在形式, 研究发现随着 NaCl 浓度的提高, B(OH)₄⁻、B₃O₃(OH)₄⁻、B₄O₅(OH)₄²⁻ 的浓度增大, 当介质盐的浓度达到饱和时, B(OH)₄⁻、B₃O₃(OH)₄⁻、B₄O₅(OH)₄²⁻ 及 B₃O₃(OH)₅²⁻ 的浓度达到最大。同时溶液中存在半径较大的阳离子有利于 B₅O₆(OH)₄⁻ 的聚硼离子的形成。^[13-15] 以激光拉曼光谱研究硼酸盐过饱和溶液中硼氧配阴离子的存在形式的研究结果为硼氧配阴离子之间的相互作用和转化, 不仅与溶液的 pH 值有很大关系, 同时也与溶液中的金属阳离子浓度和总硼浓度有关, 溶液中高的金属阳离子的浓度有利于高聚合度硼氧配阴离子的稳定存在。由于硼元素特殊的配位性质, 易于形成高聚合度的硼氧配阴离子, 各种硼氧配阴离子之间复杂的聚合、缔合作用, 以及离子与溶剂水的作用使其水溶液体系一般都具有过饱和现象, 这种过饱和水溶液具有相当的稳定性, 可以稳定保存 1~2 个月而无溶质析出。硼酸盐的过饱和度与金属阳离子的性质有关, 碱金属阳离子硼酸盐水溶液可以形成很大的过饱和

度, 而碱土金属阳离子硼酸盐水溶液相对于碱金属阳离子硼酸盐水溶液所达到的过饱和度和要小。

1.4 硼氧配阴离子的存在形式与温度的关系

溶液中硼氧配阴离子的存在形式与温度的关系研究报道很少。J. E. SPES-SARD^[9]用碱溶液滴定法不仅测定了硼的存在形式与离子强度的关系, 同时测定了 25~90 °C 的温度范围内在 NaCl、KCl、Na₂SO₄、CsI 的溶液介质中, 总硼浓度为 0.4 mol·kg⁻¹ 时, 硼的存在形式以 B₃O₃(OH)₄⁻、B₄O₅(OH)₄²⁻ 为主, 但研究发现, 当温度在 60 °C 以上的 NaCl 溶液介质中, 硼氧配阴离子 B₄O₅(OH)₄²⁻ 的存在浓度低。

1972 年 R. E. MESMER^[16]用氢电极浓差电池对硼酸在 KCl(0.13~1.0 mol·kg⁻¹) 介质中的平衡进行了研究, 研究的温度范围为 50~290 °C, 硼酸在溶液中的离解平衡方程式为:



研究发现, 当硼酸的浓度较稀时, 平衡常数随溶液的离子强度的变化不大, 而随着温度的降低有所降低, 同时平衡常数随压力的变化研究显示在压力较小时随压力的变化很小。当硼酸的浓度高于 0.6 mol·kg⁻¹ 在 1.0 mol·kg⁻¹ 的 KCl 介质中的研究表明有聚硼离子的出现: B₂(OH)₇⁻、B₃(OH)₁₀⁻ 及少量的 B₄(OH)₁₄⁻ 和 B₅(OH)₁₈³⁻。三硼氧配阴离子在 25~290 °C 的温度范围内都存在, 二硼氧配阴离子在以往的研究中报道很少, 本研究表明在 200 °C 时出现较多, 四硼氧配阴离子在 50 °C 时含量较多。同时发现随着温度的提高, B(OH)₄⁻ 的浓度减少。

1.5 硼酸盐水溶液中硼氧配阴离子存在形式的谱学研究

对于硼酸盐水溶液中硼氧配阴离子存在形式的研究方法除电位滴定法等化学方法外, 近年来, 利用 FT-IR 和 Raman 光谱以及 ¹¹B NMR 波谱被用于硼酸盐水溶液结构的研究。

大部分硼酸盐溶解度很小, 在室温下饱和水溶液中硼氧配阴离子浓度低, 溶剂水对红外光谱的测定存在显著的影响, 致使红外光谱

中的多聚硼氧配阴离子特征峰的信号被减弱或湮灭, 所以, 过饱和硼酸盐水溶液的光谱研究较多。Raman 光谱比相应的 FT-IR 光谱简单, 溶剂水在相应的谱带中的影响较小。FTIR 的红外光谱分析需要用锗单晶片作为水溶液样品

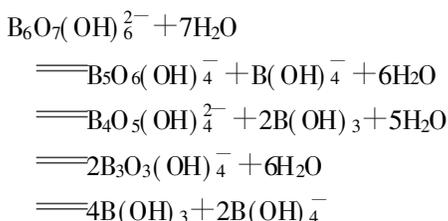
的载片。FT-IR 和 Raman 光谱表明, 溶液中存在硼氧配阴离子的相互作用, 在 $800 \sim 1\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 波数范围内存在硼氧配阴离子的特征峰。硼酸盐水溶液中硼氧配阴离子的振动光谱频带归属列于表 2 中^[13-23]。

表 2 硼酸盐水溶液中硼氧配阴离子振动光谱频率

Table 2 Vibration bands of polyborate anions in aqueous solution

波数/ cm^{-1}	对应的振动
1 700~1 600(IR)	H-O-H bending
1 450~1 300(IR)	Asymmetric stretching of $\text{B}_{(3)}\text{-O}$
1 300~1 150(IR)	In-plane bending of B-O-H
1 150~1 000(IR)	Asymmetric stretching of $\text{B}_{(4)}\text{-O}$
959(IR)	Characteristic of hexaborate anion
928(IR)	Characteristic of Pentaborate anion
944(IR)	Characteristic of tetraborate anion
870(IR), 810(IR)	Characteristic of triborate anion
650~620(IR), 995(Raman), 605(Raman), 420~490(Raman)	Symmetric pulse vibration of triborate anion and hexaborate anion
540~520(IR), 915(Raman), 765(Raman), 525(Raman)	Symmetric pulse vibration of pentaborate anion
570~540(IR), 700(Raman), 616(Raman), 565(Raman)	Symmetric pulse vibration of tetraborate anion
520~510(IR), 750~760(Raman)	Symmetric pulse vibration of $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ anion
872(Raman)	Symmetric pulse vibration of $\text{B}(\text{OH})_3$ anion

近年来对高总硼浓度的硼酸盐溶液如四硼酸盐、五硼酸盐、六硼酸盐的过饱和水溶液中硼氧配阴离子的存在形式用 FT-IR 进行了研究, 发现在这些过饱和溶液中均存在六硼氧配阴离子, 五硼氧配阴离子、四硼氧配阴离子及 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{B}(\text{OH})_3$ 离子, 不同聚和度的离子之间相互转化, 在硼酸盐的过饱和水溶液中可能存在下述反应:



硼酸盐在水溶液中的过饱和度越大, 总

硼浓度越高 (B_2O_3 质量百分浓度大于 6%), 聚合度较大的五硼和六硼氧配阴离子的特征峰越明显。过饱和度越小, 总硼浓度较低 (B_2O_3 质量百分浓度小于 6%), 四硼和三硼氧配阴离子的特征峰越明显, 随着过饱和水溶液中总硼浓度逐渐降低, 某些五硼及六硼的特征峰减弱, 甚至湮灭。

研究发现五硼氧配阴离子的形成需要的过饱和度比六硼氧配阴离子形成所需要的过饱和度要高。这是因为六硼氧配阴离子与三硼氧配阴离子相似, 是由一个 BO_3 三角形和两个 BO_4 四面体组成的六元环为基本单元。

李武等对硼酸盐水溶液中硼氧配阴离子的存在形式以 ^{11}B NMR 波谱仪进行了研究。各种硼氧配阴离子的位移列于表 3^[24-25]。

表 3 298 K 下不同饱和硼酸盐中的¹¹B NMR 化学位移Table 3 Chemical shift of ¹¹B NMR in different saturated borates solutions at 298 K

硼酸盐	阴离子	¹¹ B 化学位移($\times 10^{-6}$)
CaB ₂ O ₄ ·4H ₂ O	B ₂ O ₄ ²⁻	3.06
Ca ₂ B ₆ O ₁₁ ·9H ₂ O	B ₆ O ₁₁ ⁴⁻	8.02
Mg ₂ B ₆ O ₁₁ ·17H ₂ O	B ₆ O ₁₁ ⁴⁻	7.51
Li ₂ B ₄ O ₇ ·3H ₂ O	B ₄ O ₇ ²⁻	10.05
Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	B ₄ O ₇ ²⁻	9.27, 8.7 ^a
K ₂ B ₄ O ₇ ·4H ₂ O	B ₄ O ₇ ²⁻	1.37(0.14), 9.35(0.86), 0.9(0.02), 7.6(0.98), 11.6 ^a (M)
MgB ₄ O ₇ ·9H ₂ O	B ₄ O ₇ ²⁻	11.8
LiB ₅ O ₈ ·5H ₂ O	B ₅ O ₈ ⁻	1.19(0.17), 13.32(0.39), 19.71(0.43)
NaB ₅ O ₈ ·5H ₂ O	B ₅ O ₈ ⁻	1.27(0.13), 13.15(0.34), 18.60(0.54), 1.0(0.16), 13.2(0.25), 18.9(0.59) ^b (M)
KB ₅ O ₈ ·4H ₂ O	B ₅ O ₈ ⁻	1.34(0.10), 13.33(0.29), 18.08(0.56), 27.28(0.05), 0.9(0.048), 12.8(0.348), 17.9(0.604), (0.15M), 0.9, 13.0
CaB ₆ O ₁₀ ·4H ₂ O	B ₆ O ₁₀ ²⁻	14.48, 29.95(very weak)
MgB ₆ O ₁₀ ·7H ₂ O	B ₆ O ₁₀ ²⁻	14.57

1.6 硼氧配阴离子在我国天然盐湖卤水中的存在形式

高世扬等^[26-33]在考察盐卤蒸发过程中硼酸盐行为时,观察到浓缩倍数与硼在浓缩卤水中富集倍数的一致性。认为含硼盐湖卤水在天然蒸发浓缩过程中硼酸镁一般不以固体盐形式析出,而是赋存于浓缩卤水中。高含硼浓缩卤水在室温密封静置过程中需三年以上才能与析出的硼酸盐固体达到平衡状态。了解这种过饱和和溶解度现象对青藏高原盐湖不同水合硼酸镁盐存在形式,析出条件和成盐机理的深入研究至关重要。研究表明浓缩盐卤中的硼酸盐是以四硼酸镁的“综合统计”形式存在,但这里并不排除聚合度大或者小的聚硼氧配阴离子的存在。

以上硼氧配阴离子在水溶液中的存在形式的研究可见,早期的研究多采用化学方法,如:冰点降低、盐酸滴定和氢电极法等。近期仪器分析方法被应用于水溶液中硼氧配阴离子存在形式的研究,如:红外光谱、差示红外光谱、拉曼光谱、核磁共振谱等。目前被认为研究水溶液中硼氧配阴离子存在形式的最有效手段为激光拉曼光谱及核磁共振等方法。中科院盐湖所房春晖等人^[33-41]将 X 衍射用于溶液结构的研究,取得了进展。

硼酸盐水溶液属于电解质溶液的范畴,除

要了解其存在形式,还要了解其热力学性质,这属于盐溶液化学的研究内容,主要研究盐进入溶剂或从溶液中结晶析出的过程中溶液组成、性质与结构的关系,同时研究与溶液有关的热化学、热力学和相化学问题。盐溶液化学的核心问题之一是计算溶液热力学函数,据以阐明和预测溶液的性质,如蒸汽压、渗透压、溶解度和相关系等。盐化工过程中的蒸馏、萃取、蒸发、结晶和电解等都与溶剂和溶解度有关。通过对水盐体系热力学性质的研究,运用 Pitzer 离子相互作用模型,拟合出含硼水盐体系的二离子、三离子相互作用参数。针对我国盐湖卤水体系的高含硼、高含锂的特点,建立一个可以全面描述含硼水盐体系的热力学性质的模型,对于预测我们所需要的锂、钾、镁、硼盐类的分离、结晶条件的确定、综合开发和利用我国盐湖资源有着重要的意义。

然而,由于硼酸盐在水溶液中自身结构的多变性和复杂性,各种硼氧配阴离子间解离和缔合现象的存在,使得含硼盐湖卤水体系的热力学基础数据及各种硼氧配阴离子间的解离、聚合平衡常数等的研究,到目前为止尚不充分。由硼氧配阴离子的水解导致在特定 pH、温度和浓度下,存在某种多聚硼氧配阴离子,甚至两种或多种硼氧配阴离子。此外,硼酸盐水溶液体系一般都存在过饱和现象,这些因素使含硼酸盐盐湖卤水体系热力学性质的研究及模型的

建立有一定的难度, 尽管如此, 关于我国盐湖卤水体系热力学性质的研究取得了一定进展, 关于这方面的情况将在以后作以介绍。

参考文献:

- [1] A. Д. 克山. 硼酸盐在水溶液中的合成及其研究[M]. 北京: 科学出版社, 1962
- [2] 贾永忠. 硼酸盐水溶液振动光谱和硼酸盐物理化学[D]. 兰州: 兰州大学, 2000.
- [3] Thygesen J E. über die Selbstkomplexbildung der Borsäure [J]. Z. Anorg. Allg. Chem., 1938(237): 101—112
- [4] Stetten D. JR. Acidic Behavior of Concentrated Boric Acid Solutions [J]. Anal Chem 1951, 23(8): 1177—1179.
- [5] Everest D. A., W. J. Popiel. Ion—exchange Studies of Solutions of Borates [J]. J. Chem. Soc., 1956(611): 3183—3189.
- [6] Nils Ingri, Gösta Lagerström, Mina Frydman, Lars Gunnar Silin Equilibrium Studies of Polyanions II Polyborates in NaClO₄ Medium [J]. Acta Chemica Scandinavica 1957, 11(6): 1034—1058.
- [7] Nils Ingri. Equilibrium Studies of Polyanions 8 On the First Equilibrium Steps in the Hydrolysis of Boric Acid, a Comparison between Equilibria in 0.1 mol and 3.0 mol NaClO₄ [J]. Acta Chemica Scandinavica, 1962, 16(2): 439—448.
- [8] Nils Ingri. Equilibrium Studies of Polyanions 10. On the First Equilibrium Steps in the Acidification of B(OH)₄⁻, an Application of the Self—Medium Method [J]. Acta Chemica Scandinavica, 1963(17): 573—580.
- [9] 贾永忠. 硼酸盐化学——硼酸盐水溶液振动光谱和硼酸盐物理化学 [J]. 盐湖研究, 2001, 9(2): 69—70.
- [10] J B. Famer Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry [J]. Metal Borates, 1982(25): 187—225.
- [11] M. J. How, G. R. Kennedy E. F. Mooney. The pH Dependence of the Boron—11 Chemical—shift of Borate—Boric Acid solutions [J]. Chemical Communications, 1969: 267—268.
- [12] J. E. Spessard. Investigations of borate equilibria in neutral salt solutions [J]. J. inorg nucl Chem., 1970(32): 2607—2613
- [13] 夏树屏, 李军, 高世扬. 盐卤硼酸盐化学 X X VIII 氯柱硼镁石的激光拉曼光谱 [J]. 无机化学学报, 1995, 11(2): 152—158
- [14] 贾永忠, 高世扬, 夏树屏, 等. 过饱和硼酸盐水溶液的 Raman 光谱 [J]. 高等学校化学学报, 2001, 22(1): 99—103
- [15] 贾永忠, 高世扬, 夏树屏, 等. 硼酸镁过饱和水溶液稀释何酸化过程中的 Raman 光谱 [J]. 无机化学学报, 2001, 17(3): 383—387.
- [16] R. E. Mesner, C. F. Baes, JR., F. H. Sweeten. Acidity Measurements at Elevated Temperatures. VI. Boric Acid Equilibria [J]. Inorganic Chemistry, 1972, 11(3): 537—543
- [17] 夏树屏, 高世扬, 李军, 等. 硼酸盐的红外光谱 [J]. 盐湖研究, 1995, 3(3): 49—53
- [18] 贾永忠, 高世扬, 夏树屏, 等. NaB₃O₈·5H₂O 过饱和溶液中硼氧配阴离子的 FT—IR 光谱分析 [J]. 无机化学学报, 1999, 15(6): 766—772
- [19] Jia Y. Z., Gao S. Y. FT—IR spectroscopy of supersaturated aqueous solutions of magnesium borate [J]. A SPECTROCHIMICA ACTA PART 2000, 56(7): 1291—1297
- [20] 贾永忠, 周园, 高世扬. 水合硼酸盐结晶过程中液相的红外光谱 [J]. 无机化学学报, 2001, 17(5): 636—640
- [21] Jia Y Z., Gao S. Y., Jing, Y., et al FT—IR spectroscopy of magnesium tetraborate solution [J]. CHEMICAL PAPERS—CHEMICKÉ ZVESTI, 2001, 55(3): 162—166.
- [22] 刘志宏, 胡满成, 高世扬, 等. 氯柱硼镁石的硼酸溶液中硼氧配阴离子的 FT—IR 光谱分析 [J]. 化学研究与应用, 2001, 13(5): 540—542
- [23] 刘志宏, 高世扬, 夏树屏. 氯柱硼镁石在氯化镁水溶液中相转化平衡液相的红外光谱分析 [J]. 光谱学与光谱分析, 2003, 23(2): 291—293
- [24] 李军, 李武, 高世扬. 硼酸盐¹¹B NMR 波普学研究 [J]. 盐湖研究, 1995, 3(4): 72—80.
- [25] Li Wu, Gao Shiyang, Xia Shuping et al. Studies on B—NMR of Borates in their Saturated Aqueous Solutions [J]. J. Indian Chem Soc., 1997(74): 525—527.
- [26] 高世扬, 李国英. 盐卤硼酸盐化学(I)——含硼盐卤天然蒸发过程中硼酸盐的行为 [J]. 高等化学学报, 1982, 3(2): 141—148.
- [27] 宋彭生, 杜宪惠, 许恒存. 三元体系 Li₂B₄O₇—Li₂SO₄—H₂O 25 °C 相关性和溶液物化性质的研究 [J]. 科学通报, 1983(2): 106—110.
- [28] 高世扬, 符廷进, 王建中. 盐卤硼酸盐化学 III 盐卤在动态蒸发条件下硼酸镁的极限溶解度 [J]. 无机化学, 1985(1): 97—102
- [29] 高世扬, 许开芬, 李刚, 等. 盐卤硼酸盐化学 V. 含硼浓缩盐卤稀释过程中硼酸盐的行为 [J]. 化学学报, 1986(44): 1229—1233.
- [30] 高世扬, 夏树屏, 李气新. 盐卤硼酸盐化学 IX. 波缩盐溶液中的硼氧配阴离子 [J]. 盐湖研究, 1987(1): 24—30.
- [31] 高世扬, 王建中, 夏树屏, 等. 盐卤硼酸盐化学 VIII 盐卤中硼酸盐的存在形式和表示方法 [J]. 海洋与湖沼, 1989, 20(5): 429—436.
- [32] 高世扬, 冯九宁. 盐卤硼酸盐化学 XI. 不同含硼浓缩盐卤的稀释试验 [J]. 无机化学学报, 1992, 8(1): 68—70.
- [33] 房春晖. 电解质水溶液结构研究进展及前景 [J]. 化学进展, 1996, 8(4): 318—330
- [34] 房春晖, 房艳, 王鲁英. 用 θ—2θ 型粉末衍射仪精确测定溶液结构的新尝试 [J]. 化学学报, 1999(57): 80—86.
- [35] 高世扬, 贾永忠, 夏树屏, 等. 盐卤硼酸盐化学 X X X. 含硼水溶液中硼氧配阴离子存在形式及相互作用 [J]. 陕西师范大学学报(自然科学版) 2000, 28(3): 70—78.
- [36] 房春晖, 山口敏男, 胁田久伸, 等. Mn(NO₃)₃·6H₂O 水溶液结构的 X 射线衍射研究 [J]. 科学通报, 1996, 41(1): 29—31.
- [37] Fang Chunhui, Yamaguchi Toshio, Wakita Hisanobu, et al X—ray diffraction study on structure of aqueous Mn(NO₃)₂·6H₂O solution [J]. Chinese Science Bulletin, 1996, 41(16): 1353—1358
- [38] 房艳, 宋彭生, 雷亚川, 等. 用粉末 X 射线衍射技术研究溶液结构的新方法 II Li₂SO₄ 溶液的结构参数 [J]. 分析科学学报, 2000, 16(3): 211, 213
- [39] 房艳, 宋彭生, 雷亚川, 等. 用粉末 X 射线衍射技术研究 Li₂SO₄ 溶液结构的新方法 I 液体 X 射线衍射测量条件的优化选择 [J]. 分析科学学报, 2000, 16(2): 154—156

[40] 房艳, 杨波, 雷亚川, 等. 用粉末大角 X 射线衍射技术研究 Li_2SO_4 溶液结构的新方法 III Li_2SO_4 溶液的径向分布函数与模型计算[J]. 分析科学学报, 2000, 16(5): 383-387.

[41] 房春晖, 马培华, 房艳, 等. $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶液结构的 X 射线衍射研究[J]. 化学学报, 2000, 58(11): 1393-1397.

The polyborate Present in aqueous solutions containing boron and the affection factors

ZHANG Ai-yun¹, YAO Yan²

(1. Henan Polytechnic University, Jiaozuo, 45400, China;

2. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China)

Abstract: In this paper, the existence forms of boron in aqueous solutions containing boron and the relations of it with the factors such as concentration of total boron, pH, ionic strength, temperature, pressure and so on, were summarized based on the reported data. It is pointed out that the polymerization degree of boron increases with the elevation of concentration of total boron. The polyborates present in aqueous solutions containing boron are little when the pH is very high or low, with H_3BO_3 and $\text{B}(\text{OH})_4^-$ as the main species. It is stressed that the supersaturation is universal for aqueous solutions containing boron, The FT-IR, Raman and NMR spectra of some polyborates have been given. The form of borate existing in the brine containing boron can be expressed as the comprehensive statistic one of tetraborate.

Key words: Polyborate anions; Degree of polymerization; Supersaturation; Salt lake brine containing boron; Comprehensive statistic form

《盐湖研究》合订本征订启事

《盐湖研究》是原国家科委批准的学术类自然科学期刊, 由中国科学院青海盐湖研究所主办, 科学出版社出版, 1993 年创刊并在国内外公开发行人。《盐湖研究》自公开发行人以来, 深受广大读者的厚爱, 为了便于我刊读者和文献情报服务单位系统收藏, 编辑部已完成 2000 年—2005 年《盐湖研究》的合订本装订工作。合订本共计 4 册, 每册仅收取工本费 90 元。数量有限, 欲购者请与《盐湖研究》编辑部联系, 联系电话: 0971-6301683。